



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of : **Attn: BOX MISSING PARTS**
Akihisa HONGO et al. : Docket No. 2003_1822A
Serial No. 10/735,771 : **Confirmation No. 4044**
Filed December 16, 2003 :
SUBSTRATE PROCESSING APPARATUS THE COMMISSIONER IS AUTHORIZED
AND SUBSTRATE PROCESSING METHOD TO CHARGE ANY DEFICIENCY IN THE
FEES FOR THIS PAPER TO DEPOSIT
ACCOUNT NO. 23-0975

CLAIM OF PRIORITY UNDER 35 USC 119

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450


Sir:

Applicants in the above-entitled application hereby claim the date of priority under the International Convention of Japanese Patent Application No. 2002-365484, filed December 17, 2002; Japanese Patent Application No. 2003-064051, filed March 10, 2003; Japanese Patent Application No. 2003-325220, filed September 17, 2003; and Japanese Patent Application No. 2003-327753, filed September 19, 2003, as acknowledged in the Declaration of this application.

Certified copies of said Japanese Patent Applications are submitted herewith.

Respectfully submitted,

Akihisa HONGO et al.

By 
Michael S. Huppert
Registration No. 40,268
Attorney for Applicants

MSH/kjf
Washington, D.C. 20006-1021
Telephone (202) 721-8200
Facsimile (202) 721-8250
June 28, 2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年12月17日
Date of Application:

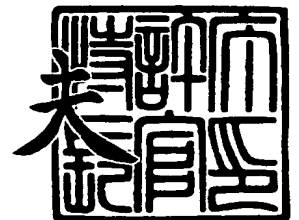
出願番号 特願2002-365484
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2002-365484]

出願人 株式会社荏原製作所
Applicant(s):

2003年12月22日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井 康



出証番号 出証特2003-3106459



【書類名】 特許願

【整理番号】 EB2974P

【提出日】 平成14年12月17日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B23H 03/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号 株式会社 荏原製作
所内

【氏名】 本郷 明久

【特許出願人】

【識別番号】 000000239

【氏名又は名称】 株式会社 荏原製作所

【代表者】 依田 正稔

【代理人】

【識別番号】 100091498

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡邊 勇

【選任した代理人】

【識別番号】 100092406

【弁理士】

【氏名又は名称】 堀田 信太郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100093942

【弁理士】

【氏名又は名称】 小杉 良二

【選任した代理人】

【識別番号】 100109896

【弁理士】

【氏名又は名称】 森 友宏



【手数料の表示】

【予納台帳番号】 026996

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9112447

【包括委任状番号】 0018636

【プルーフの要否】 要



【書類名】 明細書

【発明の名称】 電解処理装置及び電解処理方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板を保持する基板保持部と、

前記基板保持部に保持された基板と向き合うように配置された陽極電極部及び陰極電極部と、

前記基板保持部に保持された基板と前記陽極電極部及び前記陰極電極部との間に処理液を供給する処理液供給部と、

前記陽極電極部と前記陰極電極部との間に電圧を印加する電源と、を備えたことを特徴とする電解処理装置。

【請求項 2】 前記陽極電極部及び前記陰極電極部を前記基板保持部に保持された基板に近接させる駆動機構と、

前記基板保持部に保持された基板を回転させる回転駆動機構とを更に設けたことを特徴とする請求項 1 に記載の電解処理装置。

【請求項 3】 前記処理液は電解質を含むことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の電解処理装置。

【請求項 4】 前記陽極電極部及び前記陰極電極部に流す電流の波形を、交流波形、直流波形、直流逆電圧波形、パルス波形、PRパルス波形、ダブルパルス波形のうちの少なくとも 1 つに整流する整流器を更に備えたことを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の電解処理装置。

【請求項 5】 複数の前記陽極電極部を同一平面上において縦方向及び横方向に沿って等間隔に配置し、複数の前記陰極電極部を、斜め方向において互いに隣り合う 2 つの前記陽極電極部の略中央部に配置したことを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の電解処理装置。

【請求項 6】 複数の前記陰極電極部を同一平面上において縦方向及び横方向に沿って等間隔に配置し、複数の前記陽極電極部を、斜め方向において互いに隣り合う 2 つの前記陰極電極部の略中央部に配置したことを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の電解処理装置。

【請求項 7】 前記陽極電極部と前記陰極電極部のうち、少なくとも一方が



導電性ダイヤモンド又は二酸化鉛からなることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載の電解処理装置。

【請求項 8】 前記基板保持部に保持された基板と前記陽極電極部との距離は、前記基板保持部に保持された基板と前記陰極電極部との距離と異なることを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項に記載の電解処理装置。

【請求項 9】 前記処理液供給部の供給口を前記陽極電極部又は前記陰極電極部に設け、前記供給口から供給された処理液を吸入する吸入口を前記陽極電極部又は前記陰極電極部に設けたことを特徴とする請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 項に記載の電解処理装置。

【請求項 10】 陽極電極部及び陰極電極部を基板に近接させ、
基板と前記陽極電極部及び前記陰極電極部との間に処理液を供給し、
前記陽極電極部と前記陰極電極部との間に電圧を印加することを特徴とする電解処理方法。

【請求項 11】 前記陽極電極部と前記陰極電極部との間に電圧を印加する間、前記基板を回転させることを特徴とする請求項 10 に記載の電解処理方法。

【請求項 12】 前記処理液は電解質を含むことを特徴とする請求項 10 又は 11 に記載の電解処理方法。

【請求項 13】 前記陽極電極部及び前記陰極電極部に、交流波形、直流波形、直流逆電圧波形、パルス波形、P R パルス波形、ダブルパルス波形のうちのいずれか 1 つの波形を有する電流を供給することを特徴とする請求項 10 乃至 12 のいずれか 1 項に記載の電解処理方法。

【請求項 14】 前記基板保持部に保持された基板と前記陽極電極部との距離は、前記基板保持部に保持された基板と前記陰極電極部との距離と異なることを特徴とする請求項 10 乃至 13 のいずれか 1 項に記載の電解処理方法。

【請求項 15】 処理液を前記陽極電極部又は前記陰極電極部に設けられた供給口から基板に供給しつつ、基板に供給された処理液を前記陽極電極部又は前記陰極電極部に設けられた吸入口から吸入することを特徴とする請求項 10 乃至 14 のいずれか 1 項に記載の電解処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体ウエハなどの基板の表面に形成された金属やレジスト材料、エッチング残渣、パーティクルなどの被処理物を電氣的なエネルギーを利用して除去する電解処理装置及び電解処理方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

半導体デバイスの製造プロセスにおいては高度の清浄度が必要とされ、サブミクロン単位の汚れを除去する洗浄技術はますます重要となりつつある。特に、半導体デバイスの微細化及び高集積化が進むに従い、半導体デバイスに導入されつつある新たな材料や製造プロセスに対応した新たな洗浄技術の実現が望まれている。

【0003】

半導体デバイスに導入されつつある新たな材料として、Cu、Ru、Co、Ptなどの金属が挙げられる。このうち、Cu（銅）はメタル汚染の原因となりやすいため、基板上に残留する余剰なCuを完全に除去することが必要とされる。Cuは従来のRCA洗浄法では除去しにくく、一般にHF系の処理液を用いて除去されている。また、オゾン水（O₃）を用いた洗浄法はほとんどの金属を除去することができるが、Cuを完全に除去することはできない。

【0004】

また、近年では、半導体デバイスの更なる微細構造化に伴って、Low-k材を絶縁膜として使う傾向にある。このLow-k材の導入に伴い、Low-k材をエッチング処理した後のポリマーの除去や、Low-k材に形成された微細なコンタクトホール内部の洗浄を可能とする新たな洗浄技術が望まれている。微細なコンタクトホール（配線孔）の孔径は極めて小さいため、従来から、コンタクトホール内部では洗浄不良が起りやすいという問題がある。これに加え、コンタクトホールの孔径の更なる微小化やLow-k材の持つ撥水性によりコンタクトホール内の洗浄はさらに困難になりつつある。

【0005】



また、配線孔の形成後のアッシングは、Low-k材へのダメージのため O_2 プラズマは使えなくなり、新しいウェットによるレジスト剥離プロセスが要求されている。さらに、上述した新たな材料の導入や半導体デバイスの微細化に伴って、半導体デバイスの製造プロセスそのものが変化しつつある。このため、製造プロセスの変化に対応した新たな洗浄技術の実現が要請されている。例えば、新たなレジスト材料の導入やエッチングプロセスの変化に従って、ポリマーやレジスト残渣の絶縁膜など下地への付着強度は従来よりも高くなる可能性があり、従来の洗浄技術ではこれらを除去することが困難と考えられる。

【0006】

また、微細化が進む半導体デバイスにおいては、より微小な粒径のパーティクルを除去する必要があるが生じている。さらに、最近では、半導体デバイスの製造プロセスにおいて発生する有機物汚染の問題も懸念されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたもので、半導体デバイスに導入されつつある新たな材料や製造プロセスに対応した洗浄効果を奏することができ、しかも、半導体デバイスの微細化及び高集積化が進むに従って今後ますます高まると予想される洗浄技術に対するニーズにも対応し得る多目的な電解処理装置及び電解処理方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

上述した目的を達成するために、本発明は、基板を保持する基板保持部と、前記基板保持部に保持された基板と向き合うように配置された陽極電極部及び陰極電極部と、前記基板保持部に保持された基板と前記陽極電極部及び前記陰極電極部との間に処理液を供給する処理液供給部と、前記陽極電極部と前記陰極電極部との間に電圧を印加する電源と、を備えたことを特徴とする。

この場合において、前記陽極電極部及び前記陰極電極部を前記基板保持部に保持された基板に近接させる駆動機構と、前記基板保持部に保持された基板を回転させる回転駆動機構とを更に設けることが好ましい。

【0009】

本発明によれば、いわゆるバイポーラ現象により基板の表面に形成された導電性物質（被処理物）に正の電位が与えられ、導電性物質を酸化させて電氣的に溶解させることができる。

【0010】

本発明の好ましい態様は、前記処理液は電解質を含むことを特徴とする。

処理液に電解質を含ませる主な目的は処理液に良好な導電性を付与するためである。また、電解質として塩化水素（HCl）などの酸化力の強いハロゲン化物を用いた場合、電離したハロゲンイオンを利用して被処理物の酸化を増進させて除去することができる。

【0011】

本発明の好ましい他の態様は、前記陽極電極部及び前記陰極電極部に流す電流の波形を、交流波形、直流波形、直流逆電圧波形、パルス波形、PRパルス波形、ダブルパルス波形のうちの少なくとも1つに整流する整流器を更に備えたことを特徴とする。

本発明によれば、目的に応じた最適な電流を陽極電極部及び陰極電極部に流すことにより、導電性物質の酸化のみならず基板上に存在する様々な被処理物を除去することができる。例えば、基板の表面に形成された金属を溶解させる場合にはバイポーラ現象を利用した直流波形が選択され、パーティクルを除去する場合には、バイポーラ現象ではなくイオン性の界面活性剤の電気移動度を利用するためパルス波形やPRパルス波形が選択され、基板表面を還元雰囲気にする必要があれば直流やパルスの逆電圧波形が選択され、処理液の浸透性を上げるために水の分子構造を微細化させる場合には、マイクロ秒（ μ s）オーダーの細かい波長を有するパルス波形が選択される。

【0012】

本発明の好ましい他の態様は、複数の前記陽極電極部を同一平面上において縦方向及び横方向に沿って等間隔に配置し、複数の前記陰極電極部を、斜め方向において互いに隣り合う2つの前記陽極電極部の略中央部に配置したことを特徴とする。

また、本発明の好ましい他の態様は、複数の前記陰極電極部を同一平面上において縦方向及び横方向に沿って等間隔に配置し、複数の前記陽極電極部を、斜め方向において互いに隣り合う2つの前記陰極電極部の略中央部に配置したことを特徴とする。

本発明によれば、基板の全体に亘って均一な処理が可能となる。

【0013】

本発明の好ましい他の態様は、前記陽極電極部と前記陰極電極部のうち、少なくとも一方が導電性ダイヤモンド又は二酸化鉛からなることを特徴とする。

通常、電解処理装置では不溶解電極としてPt（白銀）が使用される場合が多い。しかし、Ptの触媒反応では O_2 は発生するが O_3 は発生しない。Ptの代わりに導電性ダイヤモンドを使用すれば酸素過電圧（陽極から O_2 が発生し始めるときの電圧）を上げることができ、 O_3 の発生が可能となる。二酸化鉛も陽極限定として使うならば O_3 の発生が可能な酸素過電圧が得られる。したがって、本発明によれば、処理液中に溶媒として存在する水が電気分解するときに不溶性の陽極電極部から O_2 のみならず O_3 を発生させることができる。そして、 O_3 の持つ強い酸化力を利用してポリマーなどのエッチング残渣やレジスト材料などを分解除去することができる。

【0014】

本発明の好ましい他の態様は、前記基板保持部に保持された基板と前記陽極電極部との距離は、前記基板保持部に保持された基板と前記陰極電極部との距離と異なることを特徴とする。

本発明によれば、基板に近い方の電極部から発生するガスが持つ酸化力あるいは還元力を基板の表面付近に存在する処理液に与えることができ、被処理物の除去作用を向上させることができる。また、周期的に極性が反転する電圧を電極部に印加する場合、基板表面での電位の変動を大きくすることができる。その結果、静電吸着しているパーティクルなどの被処理物の除去を促進させることができ、さらには、溶媒として存在する水の分子構造を微小化させて、微小なコンタクトホール内への処理液の浸入性を良くして洗浄を良好に行うことができる。

【0015】

従来使用されてきたオゾン水製造装置は、洗浄装置本体とは独立して単独に設置されるため、洗浄装置内の基板の位置までオゾン水を移動させると、配管中を移動させる途中でオゾンが分解して均一なオゾン濃度が得られないことがあった。

また電解イオン水製造装置についても単独で設置されるため、電解によって得られた反応性のイオンや、電気移動性の高い解離イオン、微小分子構造になった溶媒の改質状態が基板上まで維持できないことがあった。

本発明では、これらの電解反応やオゾンの発生を基板のごく近傍で行うことで、電解によって得られる諸現象やオゾンを効果的に働かせることができ、さらにオゾンだけでは遅かったオゾンの酸化反応速度を電氣的補助エネルギーを付与することでより速くできるようになった。

【0016】

本発明の好ましい他の態様は、前記処理液供給部の供給口を前記陽極電極部又は前記陰極電極部に設け、前記供給口から供給された処理液を吸入する吸入口を前記陽極電極部又は前記陰極電極部に設けたことを特徴とする。

【0017】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の一実施形態について図面を参照して説明する。

図1は本発明の一実施形態に係る電解処理装置の全体構成を示す断面図である。図2は図1に示す電解処理装置の概略平面図である。

【0018】

図1に示すように、本実施形態に係る電解処理装置は、基板Wを保持する基板保持部3と、この基板保持部3の下部に固定されたシャフト4と、基板保持部3の下方に配置された容器5とを備えている。シャフト4は図示しない軸受によって回転自在に支持されており、基板保持部3とシャフト4とは一体的に回転するようになっている。

【0019】

基板保持部3は、円形の基板保持テーブル6と、この基板保持テーブル6の上面に設けられた複数の支持ピン7とを備えている。支持ピン7は基板Wの外周方

向に沿って等間隔に配置されており、これらの支持ピン 7 によって基板 W の周縁部が支持される。なお、支持ピン 7 に代えて、真空チャック又は静電チャックなどの保持機構を用いて基板を保持させることも可能である。シャフト 4 の下端には自転用モータ 8 が連結されており、この自転用モータ 8 によりシャフト 4 を介して基板保持部 3 に保持された基板 W が回転するようになっている。

【0020】

また、本実施形態に係る電解処理装置は、上下動可能、かつ、水平面上を往復動可能なアーム 11 と、このアーム 11 の端部に固定された電解ヘッド 12 を備えている。アーム 11 の基部 11a には、動力伝達機構 13 を介して往復動用モータ 14 が連結されており、この往復動用モータ 14 により電解ヘッド 12 が図 2 に示す矢印 A 方向に沿って揺動するようになっている。また、アーム 11 には図示しない上下動用モータが連結されており、この上下動用モータによって電解ヘッド 12 が上下動するようになっている。なお、電解ヘッド 12 は、基板保持部 3 に保持された基板 W と電解ヘッド 12 の下端との距離が約 1 mm となる位置まで下降できるようになっている。

【0021】

次に、上述した電解ヘッド 12 の構成について図 3 及び図 4 を参照して詳細に説明する。図 3 は図 1 に示す電解ヘッドの断面図であり、図 4 は図 3 に示す電解ヘッドを矢印 B が示す方向からみたときの図である。

図 3 及び図 4 に示すように、電解ヘッド 12 は、複数の陽極電極部 21 及び複数の陰極電極部 22 を備えている。これらの陽極電極部 21 及び陰極電極部 22 は、電解ヘッド 12 の下端面に設けられており、いずれも所定のパターンに従って規則的に配置されている。

【0022】

図 4 に示すように、陰極電極部 22 は、電解ヘッド 12 の下端面のほぼ全体に亘って配置され、縦方向及び横方向に沿って等間隔に配置されている。陽極電極部 21 は、斜め方向において互いに隣り合う陰極電極部 22 間の中央部にそれぞれ配置されている。このように、電解ヘッド 12 の下端面には陽極電極部 21 及び陰極電極部 22 がそれぞれ市松模様状に配置されている。

【0023】

図3及び図4に示すように、陰極電極部22は、下方に突出する断面矩形状の突出部12aの内部に形成され、これらの突出部12aの間に形成される格子状の溝12bに陽極電極部21が形成されている。このような構成により、陽極電極部21と陰極電極部22との間には段差（本実施形態では α mm）が設けられている。したがって、基板保持部3に保持された基板Wの上面と陰極電極部22との距離が約1 mmであるとき、陽極電極部21と基板Wの上面との距離は約（ $1 + \alpha$ ） mmとなる。

【0024】

陰極電極部22には、その中央部を貫通する供給口25が設けられている。これらの供給口25は、いずれも配管26を通じて処理液供給源27に接続されている。処理液供給源27には処理液が貯留されており、この処理液は配管26を介して供給口25から基板Wの上面に供給されるようになっている。陽極電極部21の中央部には、配管28を通じて吸入源（図示せず）に接続された吸入口29が設けられている。基板Wの上面に供給された処理液は吸入源によって吸入口29から吸入され、系外に排出されるようになっている。なお、供給口25を陰極電極部22の外縁部に設けてもよく、また、吸入口29を陽極電極部21の外縁部に設けてもよい。図3に示すように、基板Wの上面に供給された処理液は表面張力の作用によって基板W上に留まるが、その一部は基板Wから流出する。この場合、基板Wから流出した処理液は基板保持部3の下方に設けられた容器5によって回収される。

【0025】

ここで、図5（a）及び図5（b）を参照して処理液の流れを説明する。

図5（a）は図3に示す陽極電極部及び陰極電極部の拡大断面図を示し、図5（b）は陽極電極部及び陰極電極部の他の構成例を示す拡大断面図である。図5（b）に示す構成例では、供給口25は陰極電極部22の外縁部に設けられており、吸入口29は陽極電極部21の外縁部に設けられている。なお、図5（a）及び図5（b）に示す矢印は処理液の流れを表している。

【0026】

図5(a)及び図5(b)に示すように、処理液は陰極電極部22に設けられた供給口25から基板Wの上面に供給され、基板Wの上面を流れた後に陽極電極部21に設けられた吸入口29から吸入される。このように、供給口25及び吸入口29を電極部の中央部又は外縁部のいずれに設けた場合でも、洗浄液はほぼ同様の流れを伴って供給口25から基板Wの上面を経由して吸入口29に流れる。

【0027】

電解処理装置に使用される処理液は、水やアルコールなどの溶媒と、HClやNH₃OHなどの電解質と、イオン性の界面活性剤などの添加剤とから基本的に構成されている。処理液に電解質を加える目的は、主として処理液に導電性を付与するためである。さらに、処理液に電解質を加えることによってpHを調整することができ、被処理物の除去作用を促進させる効果が期待できる。すなわち、pHを下げていけば酸化還元電位が上がって強い酸化力を得ることができ、pHを上げてアルカリ側にすればパーティクル吸着要因であるゼータ電位を下げることができパーティクル除去に効果がある。また、HClなどの酸化力の強いハロゲン化物を電解質として用いた場合、ハロゲン化物の一部は処理液中で電離してハロゲンイオンとなり、このハロゲンイオンが除去すべき被処理物と反応して被処理物を酸化させる。

【0028】

陽極電極部21は、配線31を介して電源32の陽極に電氣的に接続され、陰極電極部22は、配線33を介して電源32の陰極に電氣的に接続されている。陽極電極部21及び陰極電極部22を構成する材料としては、導電性ダイヤモンドが好適に使用される。なお、導電性ダイヤモンドに代えて、二酸化鉛(PbO₂)、白銀(Pt)などを用いてもよい。ここで、二酸化鉛を除けば電源32の陽極と陰極とを反転させることにより、陽極電極部を陰極電極部に、陰極電極部を陽極電極部にすることができる。

【0029】

電源32は、電流の波形を所定の波形に整流する整流器(図示せず)を備えている。この整流器は、電源32から出力される電流の波形を、交流波形、直流波

形、直流逆電圧波形（極性を反転させた直流波形）、パルス波形、PRパルス波形、ダブルパルス波形のいずれかに整流することができる。また、整流器は、上述した各電流波形の周波数及び波長を変えることができる。なお、上述したパルス波形は、サイン波形、三角波形、方形、矩形に限定されず、これらの波形の中から2つ以上の波形を組み合わせたものでもよい。

【0030】

図6（a）はPRパルス波形を示す図である。図6（b）は、図6（a）に示すa区間での陽極電極部及び陰極電極部の作用を示す断面図であり、図6（c）は、図6（a）に示すb区間での陽極電極部及び陰極電極部の作用を示す断面図である。なお、図6（a）において、横軸は時間（t）を表し、縦軸は電流の大きさ（A）を表す。

【0031】

図6（a）に示すように、PRパルス波形を持つ電流においては、電流の流れる方向が周期的に変化する。このため、図6（b）に示すように、a区間では陰極電極部22が陽極となり、陽極電極部21が陰極となる。また、b区間では、図6（c）に示すように、陰極電極部22はそのまま陰極として機能し、陽極電極部21もそのまま陽極として機能する。

【0032】

電流波形、周波数、及び波長は、被処理物に応じて適宜選択される。例えば、基板Wの表面に形成された金属を溶解させる場合には直流波形が選択され、金属の表面に付着するレジスト材料を除去する場合には直流逆電圧波形が選択される。また、パーティクルを除去する場合にはパルス波形やPRパルス波形が選択され、処理液中の水の分子構造を微細化させる場合には、マイクロ秒（ μ s）オーダーの細かい波長を有するパルス波形が選択される。このように、本実施形態に係る電解処理装置は、目的に応じた最適な電流を陽極電極部21及び陰極電極部22に流すことができ、基板W上に存在する様々な被処理物を除去することができる。

【0033】

次に、上述のように構成された電解処理装置の動作について説明する。この例

においては、除去すべき被処理物は基板Wの表面に形成された銅（Cu）である。

まず、銅が形成されている面が上を向くように基板Wを基板保持部3に保持させる。往復動用モータ14を駆動してアーム11を基板Wの上方に移動させた後、上下動用モータを駆動して電解ヘッド12を下降させ、電解ヘッド12の下端面と基板保持部3に保持されている基板Wの上面との距離が約1mmとなる位置で停止させる。この状態で、自転用モータ8を駆動して基板Wを回転させ、同時に往復動用モータ14を駆動して電解ヘッド12を揺動させる。

【0034】

処理液供給源27に貯留されている処理液は供給口25から基板Wの上面に供給され、同時に、吸入口29から基板W上の処理液が吸入される。そして、電源32により陽極電極部21と陰極電極部22との間に所定の電圧を印加し、電解処理（電解エッチング）が進行する。なお、電源32から出力される電流の波形は、被処理物に応じて選択され、この例では直流波形が選択されている。

【0035】

図7は本実施形態に係る電解処理装置によってバルク金属または汚染金属である銅を基板上から除去する電解処理が進行する様子を説明するための拡大断面図である。図7に示すように、電解質を含む処理液の存在下で陽極電極部21と陰極電極部22との間に電圧を印加すると、陽極電極部21に近接した銅50の部位は負の電位となり、陰極電極部22に近接した銅50の部位は正の電位となる。この現象はバイポーラ現象と呼ばれている。正の電位が与えられた銅50の部位で銅の酸化反応が起こり（ $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$ ）、負の電位が与えられた銅50の部位で H_2 が発生するように電圧を制御する。銅50の内部では電位差が生じて電子（ e^- ）が移動する。このようにして、正に帯電した銅50の部位で電解処理（電解エッチング）が進行し、処理すべき銅50が溶解する。

【0036】

基板Wの上面に供給された処理液は、基板Wの上面を經由した後、それぞれの吸入口29から吸入され、連続的に系外に排出される。処理液の一部は基板Wの表面からこぼれ落ちるが、基板保持部3の下方に設けられた容器5によって回収

される。なお、本実施形態では、電解処理中に往復動用モータ 14 を駆動させて電解ヘッド 12 を揺動させているが、揺動運動に代えてスクロール運動をさせるようにしてもよい。

【0037】

金属を溶解させることを目的とした電解処理では、電源 32 から出力される電流波形は直流波形に設定され、電源 32 の出力電圧は 10 ～ 100 V に設定される。また、陽極電極部 21 と陰極電極部 22 との間の電気抵抗率は 5 ～ 50 $\Omega \cdot \text{cm}$ であることが好ましい。

【0038】

次に、本実施形態に係る電解処理装置を用いて基板 W の表面に付着したポリマーやレジストなどの有機物を除去する場合について図 8 を参照して説明する。図 8 に示すように、本実施形態に係る電解処理装置を用いてポリマーやレジスト材料などの有機物を除去する場合、基板表面は高い酸化力と速やかな反応促進エネルギーが必要となる。この場合は、基板 W に近い電極が陽極電極部 21 となり、基板 W から遠い電極が陰極電極部 22 となる。

【0039】

陽極電極部 21 を構成する材料としては、導電性ダイヤモンドが好適に使用される。その理由は次の通りである。陽極電極部 21 から O_2 が発生し始めるときの電圧（以下、酸素過電圧という）は、陽極電極部 21 を構成する材料の触媒活性の程度に依存する。この酸素過電圧は、白銀（Pt）＜二酸化鉛（ PbO_2 ）＜ダイヤモンドの順に高くなる。したがって、陽極電極部 21 の材料として導電性ダイヤモンドを採用することにより、陽極電極部 21 での O_2 の発生が抑制されて O_3 の発生比率が上昇する。

【0040】

一般に、基板 W に付着したポリマーやレジスト材料を除去する場合に、オゾン水（ O_3 ）が使用されることがある。従来のスタンドアローン型のオゾン水製造装置では、オゾン水が基板 W に導かれる間に O_3 の濃度が低下してしまい、有効な酸化力が得られないという問題がある。

【0041】

本実施形態では、導電性ダイヤモンドを陽極電極部 21 の材料に使用したことにより、基板 W のごく近傍で O_3 を発生させることができ、発生した O_3 が持つ酸化力をポリマーやレジスト材料などの有機物の除去に有効に利用することが可能となる。また、陽極電極部 21 で発生する O 、 O_2^- 、 O_3^- などの活性酸素種が持つ酸化力を利用することもできる。 O_3 の反応速度を高めるため、パルス波形などの電気エネルギーや電解質の力を利用することでアプリケーション範囲はさらに広がる。

【0042】

上述したように、陽極電極部 21 と陰極電極部 22 との間には段差 α が設けられているため、陽極電極部 21 と基板 W との距離（約 1 mm）は、陰極電極部 22 と基板 W との距離（約 $(1 + \alpha)$ mm）よりも小さくなる。このような段差 α を設けた理由は、基板 W の上面付近の処理液の酸化性または還元性などの特性を、より基板 W に近い方の電極部から発生するガスに依存させようとするものである。本実施形態では、陽極電極部 21 は陰極電極部 22 よりも基板 W に近い位置に配置されるため、基板 W の上面付近の処理液に強い酸化力を付与することができる。なお、基板 W の上面の全体に亘って処理液の特性を均一にするためには、陽極電極部 21 及び陰極電極部 22 をできるだけ細かく配置することが好ましい。

【0043】

また、供給口 25 は基板 W に近接して配置され、吸入口 29 は供給口 25 よりも基板 W から離れた位置に配置されているため、基板 W の表面から除去されたポリマーやレジスト材料（被処理物）が再度基板 W の表面に付着してしまうことが防止できる。

【0044】

次に、本実施形態に係る電解処理装置により基板 W の上に付着した微小パーティクルを除去する場合や Low-k 材に形成された微小なコンタクトホール内部を洗浄する場合について説明する。

【0045】

一般に、パーティクルを基板 W に吸着させる一要因であるゼータ電位は、pH

9～10で減少するといわれている。本実施形態では、微小パーティクルを除去するため、処理液に添加する添加剤としてイオン性界面活性剤が好適に使用される。また、印加すべき電流波形としてはパルス波形が選択される。さらに、陰極電極部22を基板Wの近くに配置することで処理液に還元力を与え、電解質として NH_3OH を加えることでpH調整を行う。このような組み合わせにより、イオン性界面活性剤で微小パーティクルを包み込み、電場（電界）の作用により微小パーティクルを基板Wの表面から離脱させることができる。

【0046】

金属のパーティクルを基板Wから除去する場合は、添加剤としてイオン性キレート剤やめっき光沢剤などを使用し、極性を持った有機系パーティクルを除去する場合は、イオン性を持った界面活性剤や染料剤などの有機吸着物を使用する。すなわち、イオン性の有機吸着物で上述したパーティクルや有機物を吸着させ、電場（電界）の作用により基板Wの表面から離脱させることができる。

【0047】

Low-k材に形成された微小なコンタクトホール内部を洗浄する場合は、溶媒として存在する水を電解させることにより水の分子構造を小さくし、コンタクトホール内部への処理液の浸入を促進させることができる。特に、陽極電極部21及び陰極電極部22に流す電流の波形としてパルス波形を使用することで処理液中の移動度が大きい OH^- 、 H^+ イオンを増加させることができ、コンタクトホール内部へ処理液を更に浸入させやすくすることができる。また、移動性イオンが増加することでコンタクトホール内の離脱パーティクルの動きを助長しイオン性有機吸着剤の使用と併せて、コンタクトホール内に存在する除去すべき対象物をコンタクトホール外に放出させることができる。微細孔中の有機物除去には前述の O_3 を有効利用する。

【0048】

次に、本発明に係る電解処理装置が組み込まれた基板処理装置について図9を参照して詳細に説明する。図9は、本発明に係る電解処理装置を備えた基板処理装置の構成を示す平面図である。なお、以下の説明では、基板Wの表面に形成された銅（Cu）を除去する場合の構成を示しているが、他の被処理物を処理する

場合も同様である。

【0049】

図9に示すように、この基板処理装置は、表面に被処理物としての銅が形成された基板Wを収納したカセット（図示せず）を搬出入する一対のロード・アンロード部37と、4基の電解処理装置1と、基板Wを搬送する搬送ロボット38と、これらの機器を収容するハウジング39とを備えている。ハウジング39の中央部には搬送レール40が配置され、この搬送レール40上を搬送ロボット38が自在に移動できるようになっている。電解処理装置1は搬送レール40の両側に2基ずつ配置され、ロード・アンロード部37は搬送レール40の端部近傍に配置されている。そして、搬送ロボット38によりロード・アンロード部37と電解処理装置1との間で基板Wの受け渡しが行われる。

【0050】

次に、上述のように構成された基板処理装置の動作について説明する。

基板Wを収納したカセットはロード・アンロード部37にセットされ、このカセットから1枚の基板Wが搬送ロボット38により取り出される。搬送ロボット38は基板Wを電解処理装置1に搬送し、電解処理装置1の基板保持部3（図1参照）に保持させる。基板Wが基板保持部3に保持されるまで、電解ヘッド12は図2の点線で示す退避位置で待機している。そして、基板Wが基板保持部3に保持された後、電解ヘッド12（図1参照）が基板Wの上面近傍まで移動し、基板上の銅の電解処理（電解エッチング）が行われる。電解処理装置1の動作は上述した通りであるので、ここでの説明を省略する。

【0051】

電解処理完了後、電解ヘッド12は上述した退避位置まで移動し、基板保持部3に保持されている基板Wは搬送ロボット38によりロード・アンロード部37のカセットに戻される。この基板処理装置は4基の電解処理装置1を備えているので、複数枚の基板Wを連続的に電解処理することが可能である。

【0052】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、いわゆるバイポーラ現象により基板の

表面に形成された導電性物質（被処理物）に正の電位を与え、導電性物質を酸化させて電氣的に溶解させることができる。また、処理液中に溶媒として存在する水を電気分解させ、陽極電極部から発生する O_3 及び活性酸素の持つ強い酸化力を利用してポリマーやレジスト材料などの有機物を除去することができる。また、基板表面のパーティクルを除去するために還元雰囲気を形成することができ、電気分解で得られた溶媒の浸透性やイオンの移動性向上により微細孔中への処理液の浸入を促進させ、微細孔中のパーティクル除去、有機物除去を効果的に行うことができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の一実施形態に係る電解処理装置の全体構成を示す断面図である。

【図 2】

図 1 に示す電解処理装置の概略平面図である。

【図 3】

図 1 に示す電解ヘッドの断面図である。

【図 4】

図 3 に示す電解ヘッドを矢印 B が示す方向からみたときの図である。

【図 5】

図 5（a）は図 3 に示す陽極電極部及び陰極電極部の拡大断面図を示し、図 5（b）は陽極電極部及び陰極電極部の他の構成例を示す拡大断面図である。

【図 6】

図 6（a）は P R パルス波形を示す図である。図 6（b）は、図 6（a）に示す a 区間での陽極電極部及び陰極電極部の作用を示す断面図であり、図 6（c）は、図 6（a）に示す b 区間での陽極電極部及び陰極電極部の作用を示す断面図である。

【図 7】

本発明の一実施形態に係る電解処理装置によって電解処理が進行する様子を説明するための拡大断面図である。

【図 8】

陽極電極部と陰極電極部とを反転させたときの電解ヘッドを示す断面図である。

。

【図 9】

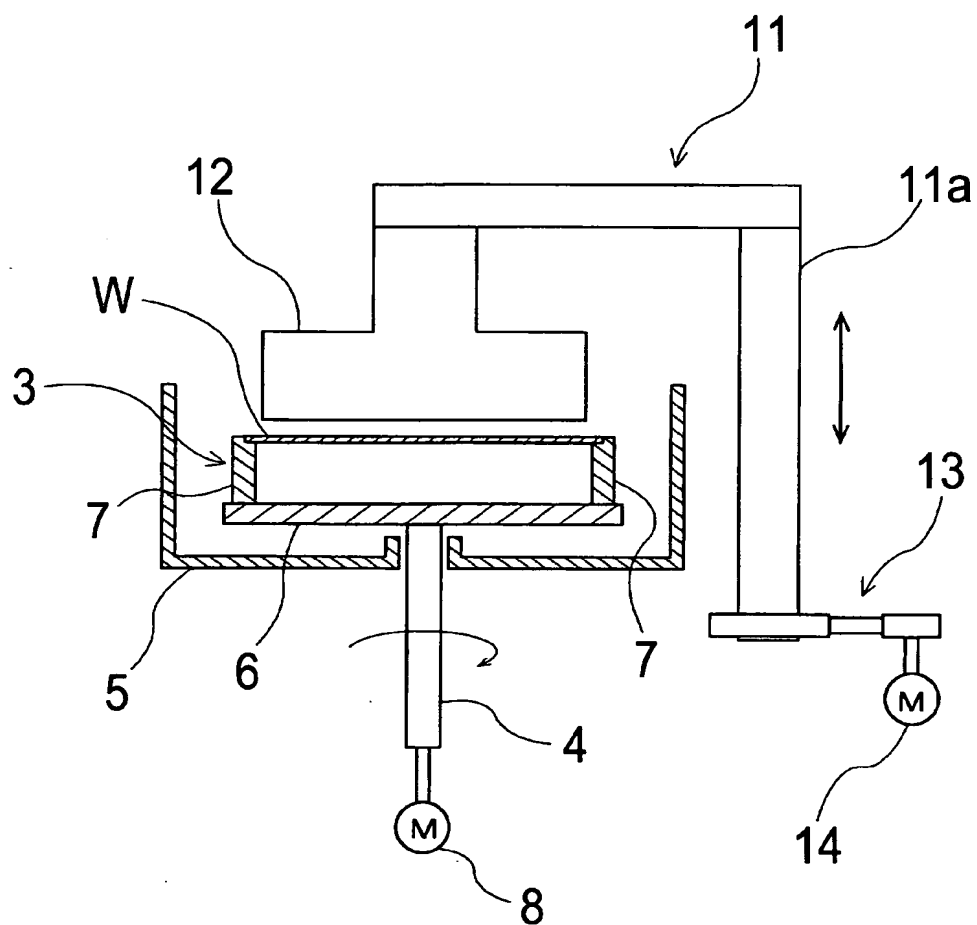
本発明に係る電解処理装置を備えた基板処理装置の構成を示す平面図である。

【符号の説明】

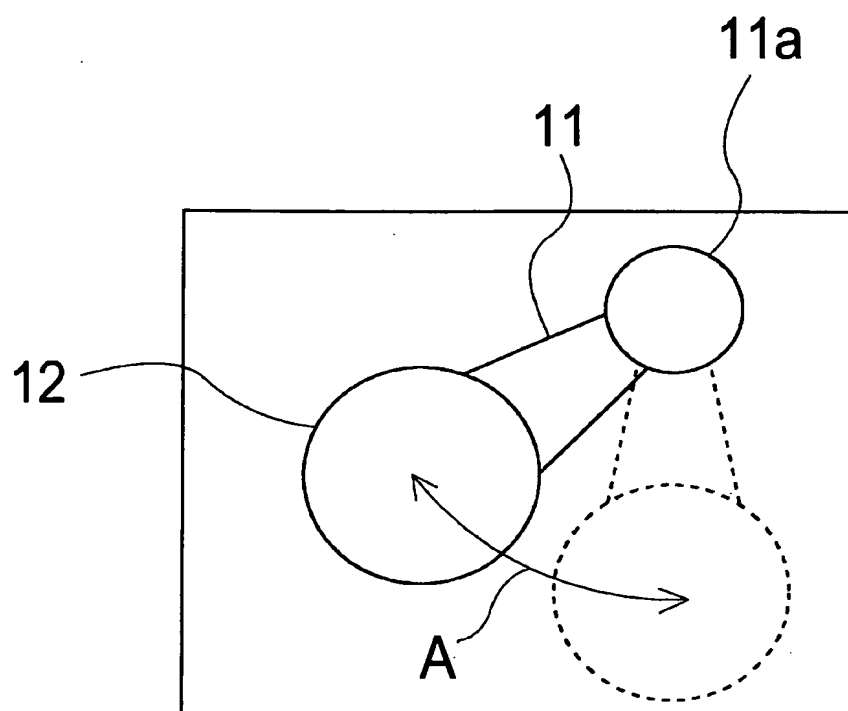
- 1 電解処理装置
- 3 基板保持部
- 4 シャフト
- 5 容器
- 6 基板保持テーブル
- 7 支持ピン
- 8 自転用モータ
- 11 アーム
- 12 電解ヘッド
- 13 動力伝達機構
- 14 往復動用モータ
- 21 陽極電極部
- 22 陰極電極部
- 25 供給口
- 26, 28 配管
- 27 処理液供給源
- 29 吸入口
- 31, 33 配線
- 32 電源
- 37 ロード・アンロード部
- 38 搬送ロボット
- 39 ハウジング
- 40 搬送レール
- 50 被処理物（銅）

【書類名】 図面

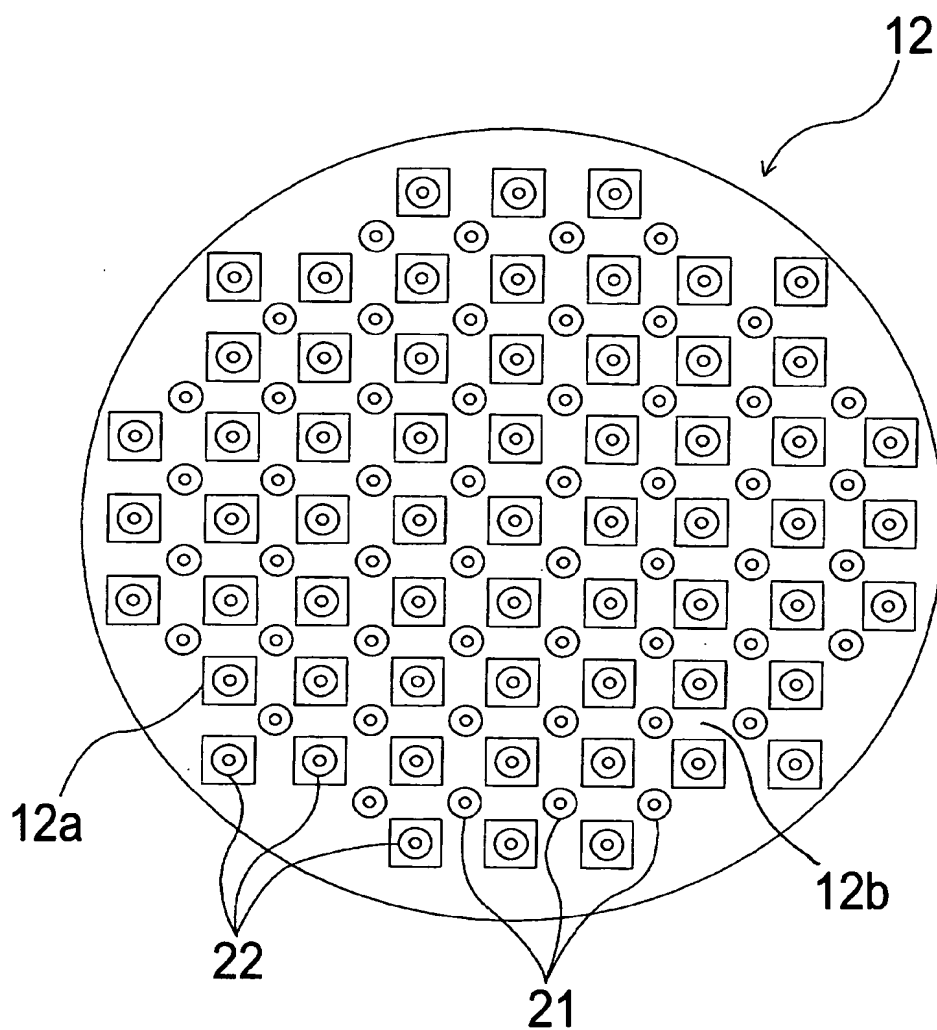
【図 1】



【図 2】

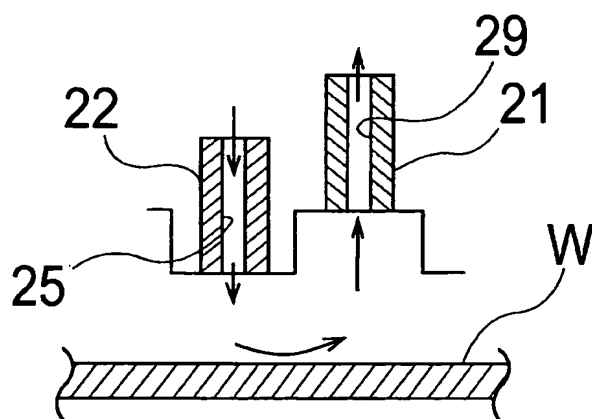


【図 4】

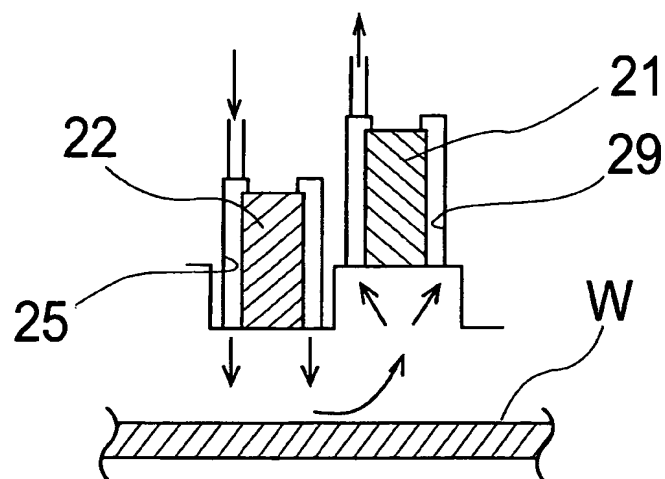


【図 5】

(a)

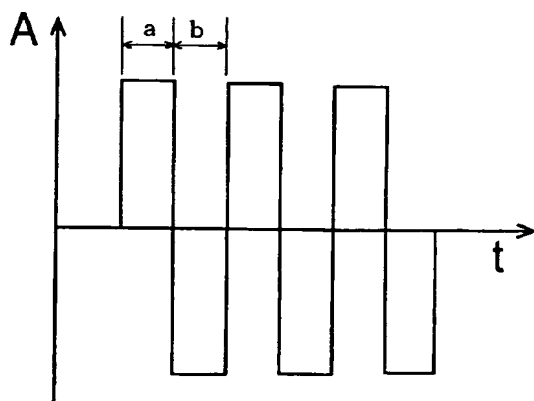


(b)

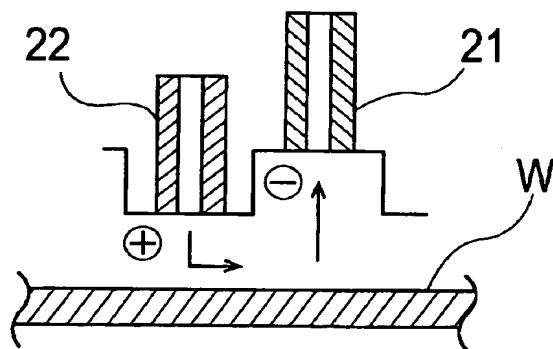


【図 6】

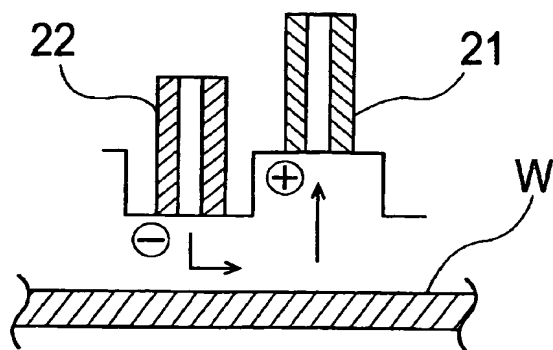
(a)



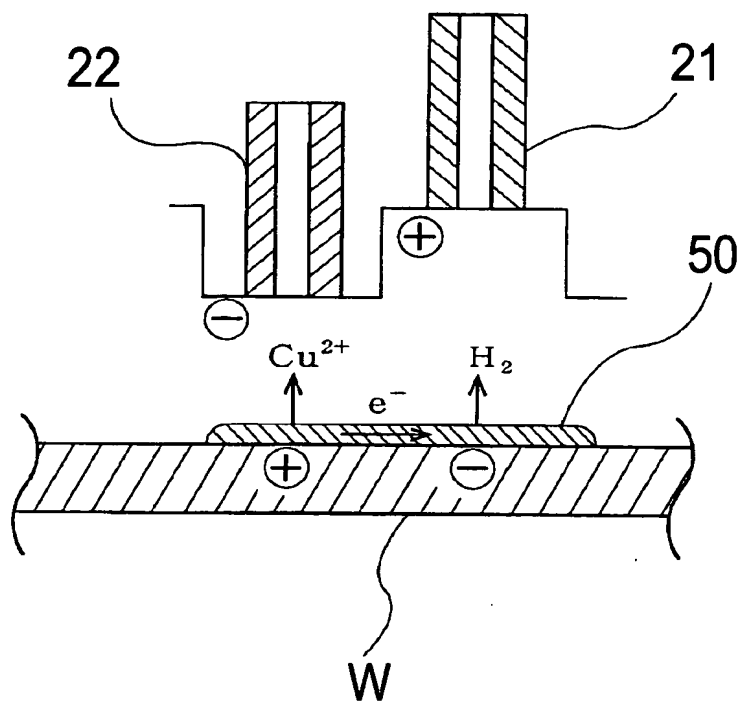
(b)



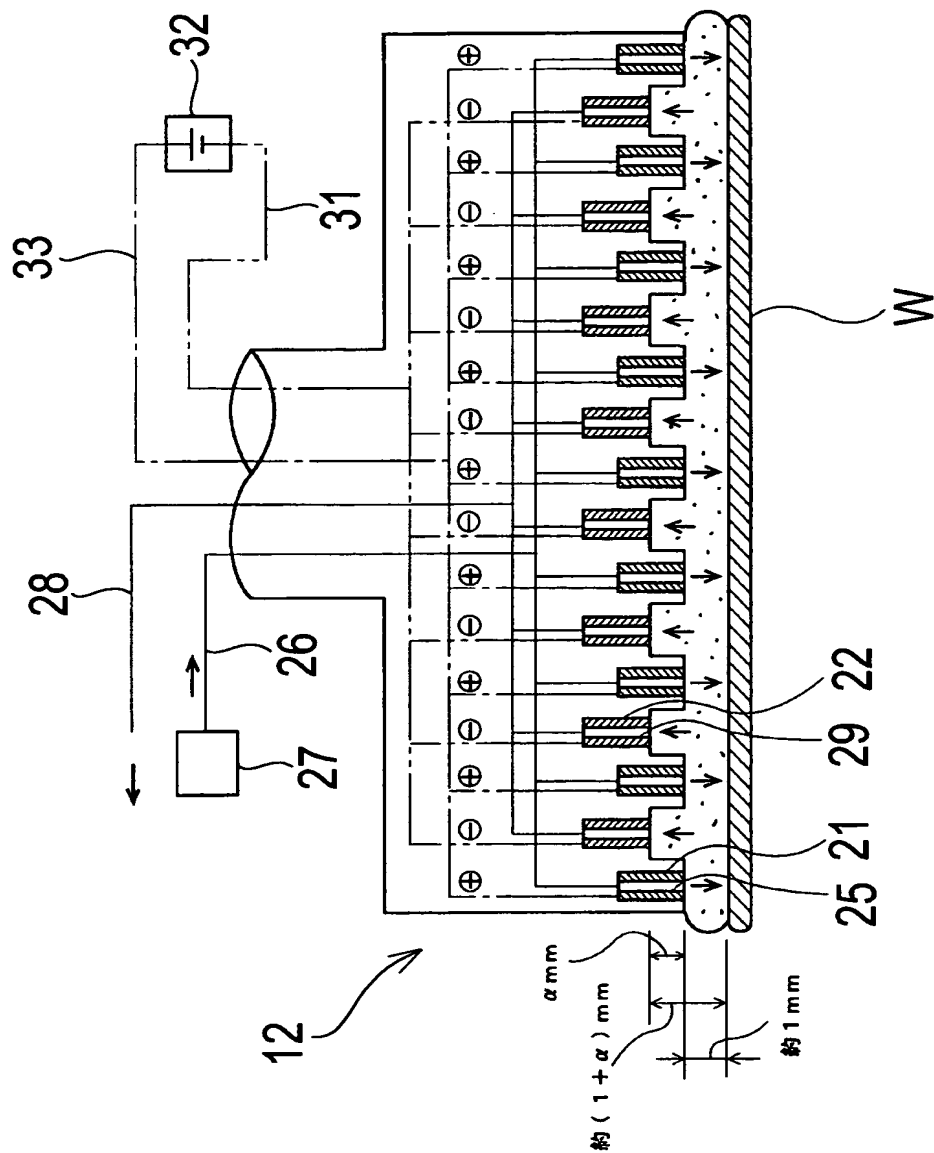
(c)



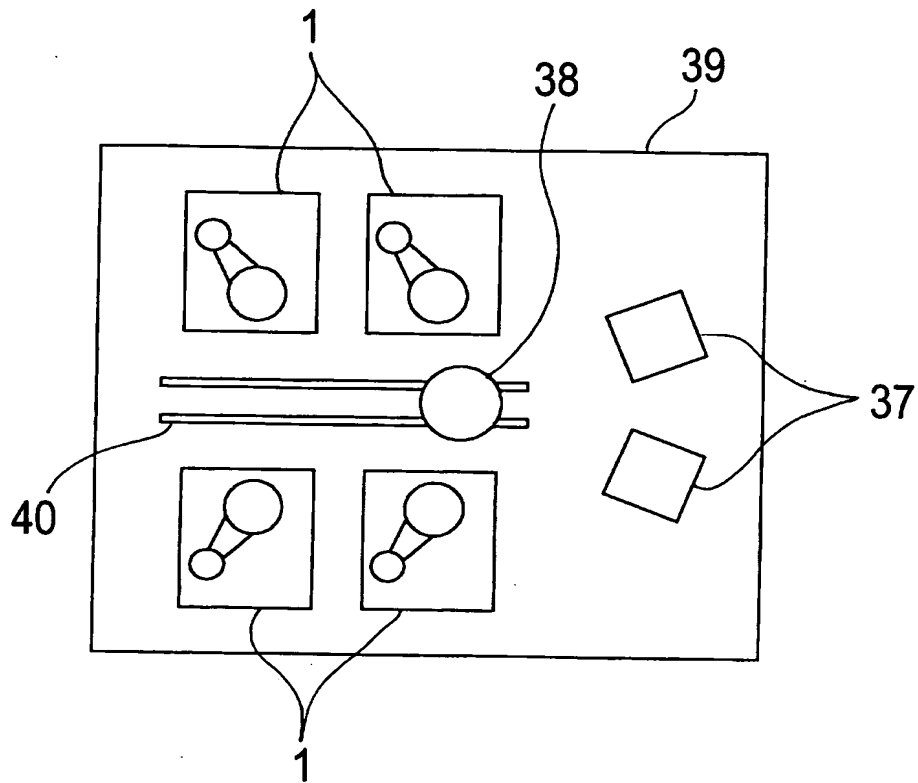
【図 7】



【図 8】



【図 9】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 半導体デバイスに導入されつつある新たな材料や製造プロセスに対応した洗浄効果を奏することができ、しかも、半導体デバイスの微細化及び高集積化が進むに従って今後ますます高まると予想される洗浄技術に対するニーズにも対応し得る多目的な電解処理装置及び電解処理方法を提供する。

【解決手段】 基板Wを保持する基板保持部3と、基板保持部3に保持された基板Wと向き合うように近傍に配置された陽極電極部21及び陰極電極部22と、基板保持部3に保持された基板と陽極電極部21及び陰極電極部22との間に処理液を供給する処理液供給部27, 25と、陽極電極部21と陰極電極部22との間に電圧を印加する電源32と、を備えた。

【選択図】 図3

特願 2 0 0 2 - 3 6 5 4 8 4

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 0 2 3 9]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 1 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号

氏 名

株式会社荏原製作所